

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-131400**

(43)Date of publication of application : **09.05.2003**

(51)Int.Cl.

G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : **2002-230427**

(71)Applicant : **FUJITSU LTD**

(22)Date of filing : **07.08.2002**

(72)Inventor : **NOZAKI KOJI**
OZAWA YOSHIKAZU
NAMIKI TAKAHISA
KON JUNICHI
YANO EI

(30)Priority

Priority number : **2001245082** Priority date : **10.08.2001** Priority country : **JP**

(54) RESIST PATTERN SWELLING MATERIAL, MICROSCOPIC PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for easily forming microscopic patterns exceeding the limit of exposure in the patterning technique utilizing the photolithography method in the vacuum deep ultraviolet ray region.

SOLUTION: A resist pattern swelling material is provided which contains at least any one of a non-ionic interfacial active agent and an organic solvent selected from a group of the alcohol based, chain or cyclic ester based, ketone based, chain or cyclic ether based organic solvents in a water-soluble or alkali-soluble composition comprising a resin and a cross linking agent.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-131400

(P2003-131400A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2002-230427(P2002-230427)

(22)出願日 平成14年8月7日(2002.8.7)

(31)優先権主張番号 特願2001-245082(P2001-245082)

(32)優先日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72)発明者 野崎 耕司
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 小澤 美和
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100108187
弁理士 横山 淳一

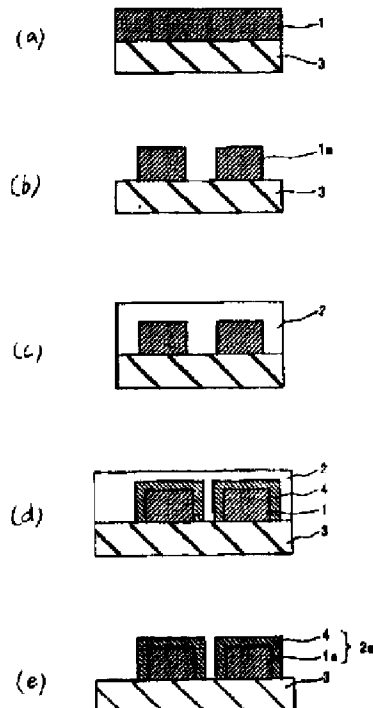
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジストパターン膨潤化材料およびそれを用いた微小パターンの形成方法および半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 真空深紫外線領域でのフォトリソグラフィー手法によるパターンニング技術において、露光限界を越えての微細なパターン描画を簡単に行う方法の確立が課題である。

【解決手段】 樹脂と架橋剤からなる水溶性、またはアルカリ可溶性組成物において、非イオン性界面活性剤、または、アルコール系、鎖状または環状エステル系、ケトン系、鎖状または環状エーテル系からなる有機溶剤群から選ばれた有機溶剤のうち少なくともどちらか一方を含むことを特徴とするレジストパターン膨潤化材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂と架橋剤とからなる水溶性組成物乃至アルカリ可溶性組成物と、非イオン性界面活性剤とを含むことを特徴とするレジストパターン膨潤化材料。

【請求項2】 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を少なくとも1つを含むレジストパターン膨潤化材料。

【請求項3】 樹脂と架橋剤とからなる水溶性組成物乃至アルカリ可溶性組成物と、アルコール系、鎖状エステル系、環状エステル系、ケトン系、鎖状エーテル系、環状エーテル系のいずれか少なくとも一種の有機溶剤を含むことを特徴とするレジストパターン膨潤化材料。

【請求項4】 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に、アルコール系、鎖状エステル系、環状エステル系、ケトン系、鎖状エーテル系、環状エーテル系のいずれか少なくとも一種の有機溶剤を含むレジストパターン膨潤化材料。

【請求項5】 前記有機溶剤が環状エーテル系有機溶剤であることを特徴とする請求項4記載のレジストパターン膨潤化材料。

【請求項6】 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートの混合樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1種類の架橋剤を含む水溶性組成物に、フェノール系樹脂を含むレジストパターン膨潤化材料。

【請求項7】 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートのうち、ポリビニルアセタールが5～40重量%含まれることを特徴とする請求項1乃至6記載のレジストパターン膨潤化材料。

【請求項8】 レジストパターンを形成後に、該レジストパターンの表面を覆うように、請求項1乃至7記載のレジストパターン膨潤化材料を塗布することにより、レジストパターンを膨潤化させる工程を有する微小パターンの形成方法。

【請求項9】 レジストパターンを形成後に、該レジス

トパターンの表面を覆うように、請求項1乃至8記載のレジストパターン膨潤化材料を塗布することにより、レジストパターンを膨潤化させる工程と、次いで、膨潤化後の前記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより下地層をパターンニングする工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項10】 レジストパターンを形成後に、該レジストパターン表面に、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を含む水溶液を塗布する工程と、

次いで、前記レジストパターン表面に、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物を塗布する工程とを有するレジストパターン膨潤化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターン膨潤化材料およびそれを用いた微小パターンの形成方法および小型装置の製造方法および半導体装置の製造方法に関する。詳しくは、露光してできたレジストパターン表面に塗膜を設け、レジストパターンと当該塗膜とを反応させて膨潤させ、それによりレジストに設けるパターンを露光限界を越えて膨潤化する技術に関する。

【0002】高い量産性の維持を主な理由として、レジスト露光に光を利用し続けたいという需要は、パターンがますます微細になりゆく今でも依然として強く、そのため、露光光としてより波長の短い深紫外線を追究するだけでなく、マスクパターン自体や光源の形状等に関して種々の創意工夫がなされてきている。このように、より微細なパターンを描画するための光露光の延命を製造者にとって容易な手法で可能とする手法の開発は依然として需要が高いのである。

【0003】

【従来の技術】従来既にフォトリソの露光光には深紫外線が実用化され、KrF（フッ化クリプトン）エキシマレーザー光（波長248nm）を採用すれば、ある程度微細なパターンは描画可能であった。このKrF（フッ化クリプトン）エキシマレーザー光を採用してその性能以上に微細なレジストパターンを容易な手法で描画可能にしたRELAESと呼ばれる技術が公知であるので、以下において紹介する。

【0004】特開平10-73927号公報（平成10

年3月17日出願公開)の開示によれば、KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光にて露光可能なフォトレジストを露光して先ずレジストパターンを得る。次いで、当該レジストパターンを覆うように塗膜を設け、この塗膜とレジスト材料とを界面において相互反応させることによりレジスト材料を膨潤させ、もって例えばホールパターンであれば、露光限界を越えてホールがより微小に形成可能、というものである。なお、上記した先行技術には、レジスト材料としては、ポジ型、ネガ型いずれでもよく、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤などを挙げることができ、酸発生機構を有した化学増幅型レジストの適用も可能であるとの開示があり、また、塗膜に用いる樹脂組成物に関し、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂などが有効に適用可能であり、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能であれば特に限定されない、またこれらを単独で用いても、混合物として用いても有効である、との開示がある。さらに、塗膜の架橋剤に関しては、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メチレン、アルコキシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グルコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である、しかしアミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない、との開示がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の手法は製造者にとっては簡便に用いると期待できるところ、上記の材料の組み合わせによってレジストパターン膨潤化の効果が期待できるのは、あくまでKrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光を用いての露光までで、それよりさらに短い波長域で上記の先行技術を採用しようとしても、全く効果がみられないことが、本発明者等の知見によって明らかになった。

【0006】KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光(波長248nm)の次の世代として既に実用化が進んでいるArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)では、まずノボラック樹脂のような芳香族系の樹脂組成物をレジスト材料として採用することができない。その理由は、ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光より低い波長域の紫外線に対しては、芳香環自体が強く吸光するため、レジスト膜が露光光を透過しなくなるためである。このため、ArF

(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光世代では、先ずレジスト組成物として芳香環を含まないような新たな組成物を採用せざるを得ず、したがって、かかる全く新しいレジスト組成物に対して、上記した先行技術が開示する組成物によって塗膜を構成したところで、パターン膨潤化の反応は進まないものである。

【0007】以上のように、従来技術によっては、ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)以降の短波長光に対してパターン膨潤の効果が得られない。すなわち、本発明の解決しようとする課題は、従来のRELA技術にも似たパターン形成後のレジスト膜に対して塗膜を形成することでパターン膨潤を図るという手法をArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光露光向けに実現可能な技術の確立にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の従来技術の課題を解決するために、本発明では、以下の構成を手段とする。

(1) レジストパターンの表面を覆うよう塗布形成される膨潤化材料を、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に加え、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を少なくとも一種類含んで構成することを特徴とする。

(2) レジストパターンの表面を覆うよう塗布形成される膨潤化材料を、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に加え、フェノール系樹脂を少なくとも1種類含んで構成することを特徴とする。

(3) レジストパターンの表面を覆うよう塗布形成される膨潤化材料を、フェノール樹脂と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1種類の架橋剤とを含み、下層のパターン形成済みのレジスト材料を容易に溶解しない溶剤とから構成する。

(4) レジストパターンを形成後に、以上の(1)～

(3)のいずれかの膨潤化材料を当該レジストパターンの表面を覆うように塗布することを特徴とするレジストパターン膨潤化方法。あるいは、当該レジストパターン

膨潤化方法を採用した微小パターンの形成方法。あるいは、当該レジストパターン膨潤化方法を採用した小型装置の製造方法。あるいは、当該レジストパターン膨潤化方法を採用した半導体装置の製造方法。

(5) レジストパターンを形成後に、当該レジストパターン表面に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を含む水溶液を塗布し、次いで、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物を塗布することを特徴とするレジストパターン膨潤化方法。あるいは、当該レジストパターン膨潤化方法を採用した微小パターン形成方法。あるいは、当該レジストパターン膨潤化方法を採用した小型装置の製造方法。あるいは、当該レジストパターン膨潤化方法を採用した半導体装置の製造方法。

【0009】次に、本発明の作用・原理について説明する。

【0010】本発明者等の知見によれば、従来技術を採用したところで、ArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光に対してパターン膨潤化の効果がないのは、ArFエキシマ光対応のフォトレジスト組成物の場合には、KrFエキシマ光対応のフォトレジスト組成物の場合とは大幅に状況が異なり、膨潤化を促すためにフォトレジストパターン形成後に塗布形成される塗膜と下地のフォトレジストパターンとの間の親和性が著しく悪いことが原因していると推定される。したがって、本発明の着想は、下層をなすArFエキシマ光対応のフォトレジストパターンと上層をなす塗膜との間の馴染みを改善するよう、塗膜の組成を調製するとの発想に基づいている。

【0011】前記した従来の技術の場合には、酸の拡散による架橋反応に依存してパターンを膨潤化させているが、本発明のパターン膨潤化技術によれば、露光後1ヶ月間クリーンルーム外に放置したウエハに適用した場合でも、露光後すぐに適用した場合同様のパターン膨潤効果が見られたので、従来の技術の如き酸の拡散による架橋反応を利用するものではないことが容易に推測できる。本発明の場合には、やはりレジストパターンと膨潤化膜との間の樹脂の相溶性に依存して効果が得られているのだと推測できる。

【0012】詳しくは、上記(1)の例では、特定の樹脂組成物に特定の架橋剤と特定の界面活性剤とを混ぜた

材料によりレジストパターン表面に被膜を形成することにより、被膜中の界面活性剤がレジストパターン表面との親和性（馴染み）を改善し、上記材料が本来有しているパターン膨潤化の効果を十分に発揮させようとしている。

【0013】上記(2)の例では、特定の樹脂組成物に特定の架橋剤の他、従来レジスト材料として知られている樹脂材料を加えた材料によりレジストパターン表面に被膜を形成することにより、被膜中の従来レジスト材料が当該レジストパターン表面に作用して僅かにパターン表面を溶解することによりレジストパターン表面との親和性（馴染み）を良好にし、上記材料が本来有しているパターン膨潤化の効果を十分に発揮させようとしている。

【0014】上記(3)の例では、従来レジスト材料として知られている樹脂材料と、特定の架橋剤と、前記レジストパターンを容易に溶解しない溶剤とを共に有して、レジストパターン表面に被膜を形成することにより、溶剤がレジストパターン表面に僅かを溶解するよう作用することでレジストパターン表面との親和性（馴染み）を良好にし、上記材料が本来有しているパターン膨潤化の効果を十分に発揮させようとしている。

【0015】上記(5)の例では、界面活性剤を含む水溶液で予めレジストパターン表面の親和性（馴染み）を改善しておき、続いて特定の樹脂と特定の架橋剤とを共に含む水溶性組成物をレジストパターン表面に塗布することにより、パターン膨潤化材料を塗布形成前にレジストパターン表面の親和性（馴染み）を改善しておき、膨潤化の効果を十分に発揮させようとしている。

【0016】上記したような新しい問題点の原因、すなわちArFレジストにおいては、膨潤化を促すためにフォトレジストパターン形成後に塗布形成される塗膜と下地のフォトレジストパターンとの間の親和性が著しく悪いことが原因しているとの推定に至る実験等について以下では説明する。

【0017】レジスト組成物、パターン膨潤化膜材料を種々変更する基礎条件として、ホールパターンが開いたポジレジストパターンの全面を覆うように、レジストパターン膨潤化膜として、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールを互いの重量比で8:2で含む樹脂と、架橋剤と、界面活性剤とを共に含んでなる材料を塗布形成する。この際の被膜には周知のスピンコートを用いれば良く、厚さは少なくとも1000Å程度、好ましくは2000~5000Å程度の膜厚であることが良い。

【0018】なお、上記において、ポジレジスト材料の例としては、

(a) アニリング系ポリビニルフェノール型レジストに対して露光量50mJ/cm²にて現像後、膜厚5060Åに形成して良い。この場合、パターン膨潤化膜を塗布形成後には、膜厚が5260Åへと4%膜厚が増加

しており、したがってパターンの膨潤は確かに生じたことがうかがえる。

(b) アセタール系ポリビニルフェノール型レジスト) に対して露光量 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて現像後、膜厚 4770 \AA に形成しても良い。この場合にもパターンの膨潤は確かに生じており、具体的には、パターン膨潤化膜を塗布形成後には、膜厚が 5270 \AA へと 11% 膜厚が増加した。

(c) これに対して、アダマンチルを側鎖に有するアクリル系 Ar F エキシマレーザ光露光対応レジストを用いた場合、露光量 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて現像後、膜厚 3930 \AA に形成したものは、パターンは生ぜず、むしろパターン膨潤化膜形成後には膜厚が 3880 \AA へと 1.3% 膜厚減少が生じた。(a) (b) の場合とは異なり、(c) においてパターンは生じなかったのは、樹脂の相溶性が低く馴染まなかったことが理由と考えられる。一般的に、脂環族系樹脂を用いたレジストに対しては、パターンは生ぜず、むしろ膜厚減少が生じることが判った。

【0019】次に、(a) の場合、露光前ベーク／露光後ベークをそれぞれ 130°C 、 140°C で行うこととして、露光量を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ に設定した場合、現像後には 4580 \AA 有った膜厚が、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、 4740 \AA へと 3.5% の膜厚増加が認められた。同条件の下で、露光後ベークを施したところ、 4680 \AA の膜厚となったが、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、 4840 \AA へと 3.4% の膜厚増加が認められた。(b) の場合、露光前ベーク／露光後ベークをそれぞれ 110°C 、 70°C で行うこととして、露光量を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ に設定した場合、現像後には 4550 \AA 有った膜厚が、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、 4850 \AA へと 6.6%

の膜厚増加が認められた。同条件の下で、露光後ベークを施したところ、 4680 \AA 有った膜厚が、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ 4770 \AA へと 1.9% の膜厚増加が認められた。

【0020】一方、上記 (a) (b) においてパターンが膨潤したのとは異なり、(c) の場合、露光前ベーク／露光後ベークをそれぞれ 110°C 、 115°C で行うこととして、露光量を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ に設定した場合、現像後には 3790 \AA 有った膜厚が、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、 3780 \AA へと 0.3% の膜厚減少が認められた。同条件の下で、露光後ベークを施したところ、 3840 \AA 有った膜厚が、 3820 \AA への膜厚減少して、 0.5% の膜厚減少が認められた。

【0021】以上の (a) (b) (c) の結果を比較して、(a) (b) において膜厚が膨潤し、(c) において膜厚が減少した結果からみて、下記の点が結論づけられる。すなわち、レジストとその上に被着形成する膜との間にはある程度の相溶性が必要になるが、上記 (a) (b) のようなフェノール系樹脂からなるレジストでは相溶性は良く、一方、上記 (c) のような脂環族系樹脂からなるレジストでは相溶性は無いので、レジストパターンが膨潤化するという作用は発揮できないのである。

(薬液処理結果) 一方、パターン膨潤化膜をレジストパターン上に被着形成して膨潤化処理する前に、 $20 \text{ wt}\%$ の良溶媒添加薬液処理を2分間施しても、膜厚の増加は殆ど認められず、したがって薬液処理によるレジストパターン膨潤の効果は実質的に無いと思われる。表1は、薬液処理結果の表であり、複数種類の薬液(水溶液)に対して、処理時点に応じた膜厚の変化を示している。

【0022】

【表1】

処理前, 20 wt% 良溶媒添加薬液処理(2分間)

薬液(水溶液)	PAR700 after exp. & PEB FT	after 2 min immersion FT	After R500 treatment FT	変化量	増減率 (%)
20 wt% GBL	3600	3610	3480	-120	-3.3
20 wt% NMP	3670	3660	3700	30	0.8
20 wt% glyme	3490	3510	3490	0	0
20 wt% EL	3730	3720	3700	-30	-0.8
20 wt% PQME	3820	3830	3850	30	0.8
20 wt% acetone	3740	3710	3700	-40	-1.1
20 wt% dioxane	3620	3640	3630	10	0.2
5 wt% KS-2010	3690	3710	3700	10	0.3

(溶媒添加結果) 一方、パターン膨潤化膜をレジストパターン上に被着形成して膨潤化処理しようとして、パターン膨潤化膜の中に種々の溶媒を添加して結果を見る実験も行った。表2は、溶媒添加結果の表であり、複数種類の添加溶媒に対して、処理時点に応じた膜厚の変化を示している。

【0023】

【表2】

20 wt%良溶媒添加

添加溶媒	PAR700 after exp. & PEB FT	After R500 treatment FT	変化量	増加率(%)
GBL	3520	3720	200	5.7
NMP	3410	3350	-60	-1.8
glyme	3460	3390	-70	-2
EL	3470	3470	0	0
PGME	3590	3610	20	0.6
acetone	3450	3450	0	0
dioxane	3560	3540	-20	-0.6
THF	3600	3580	-20	-0.6
PGMEA	3640	3610	-30	-0.8

GBLが若干効果有りそう

GBL添加量の効果

添加量 (wt%)	PAR700 after exp. & PEB FT	After R500 treatment FT	変化量	増加率(%)
5	3470	3480	10	0.3
10	3620	3650	30	0.8
20(*1)	3610	3690	80	2.2
20(*2)	3520	3630	110	3.1

*1: 1日前に調製, *2: 当日調製

表3は、縦方向に添加量 (wt %) を4種類取り、それぞれに対してどのような膜厚変化、すなわち膨潤変化が生じたかを表に示したものである。これによれば、GBL (γ-ブチロラクトン) をパターン膨潤化溶液中、5 wt % だけ添加した例では、パターンを構成するレジスト材料が脂環族系ポジ型レジストに露光後ベーク工程を終えた時点では3470 Åの膜厚あるのに、このレジストパターンに対して膨潤化材料としてポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物からなる溶液を用いて処理した後は3480 Åの膜厚となって、膜厚は10 Å変化した。すなわち、膨潤化処理後は膜厚が0.3%増加したことになる。同様に、GBL (γ-ブチロラクトン) の添加量を変えて10 wt % と増量した場合には、パターンを構成するレジスト材料 (アダマンチルを側鎖に有するアクリル系ポジ型レジスト) に露光後ベーク工程を終えた時点では3620 Åの膜厚あるのに、このレジストパターンに対して膨潤化材料としてポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物からなる溶液を用いて処理した後は3650 Åの膜厚となって、膜厚は30 Å変化した。すなわち、膨潤化処理後は膜厚が0.8%増加したことになる。同様に、GBL (γ-ブチロラクトン) の添加量をさらに違えて20 wt % まで増量した場合には、パターンを構成するレジスト材料 (アダマンチルを側鎖に有するアクリル系ポジ型レジスト) に露光後ベーク工程を終えた時点では膜厚3610 Å、膨潤化処理後は3690 Åで、膜厚変化量は80 Å、膜厚増加率は2.2%となった。

表2によれば、膜厚増加が顕著なのは、唯一GBL (γ-ブチロラクトン) だけである。ここで、GBL (γ-ブチロラクトン) は極性がかなり大きい物質である点が高他の材料とは異なっており、極性の大きいことが膨潤化作用に寄与しているものと推定できる。ブチロラクトン類は一般に極性が大きいため、同様に膨潤化作用が期待できる。GBL (γ-ブチロラクトン) 添加量の変化に応じた効果の変化を表3に示す。

【0024】

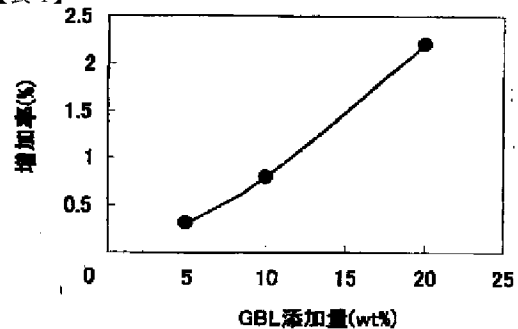
【表3】

パターンエッジが突る

【0025】別途、表4として、GBL (γ-ブチロラクトン) の添加量を変化させた際のレジストパターンの膜厚変化率 (%) の変化をまとめたグラフを示す。

【0026】

【表4】



これによれば、GBL (γ-ブチロラクトン) を添加する量を増やせば、レジストパターンの膜厚変化は著しくなり、したがってパターンの膨潤効果は大きくなることが理解できるであろう。

(界面活性剤の検討その1) 次に、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン (ヘキサメチロールメラミン) 誘導体、ユリア (N, N'-メトキシメチルメトキシエチレンユリア) 誘導体、ウリル (テトラメトキシメチルグリコールウリル) 誘導体からなる架橋剤群から選

ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に含めてパターン膨潤化材料を構成すべき界面活性剤に関する検討に触れる。

【0027】ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂に、非イオン性界面活性剤（クリンスルーKS-2010；花王）を試してみた。界面活性剤の選択条件として、無機アルカリ塩でないことが好ましい。その理由は、Na（ナトリウム）等のアルカリ金属を含んでいる界面活性剤を用いると、半導体デバイスの素子領域表面を汚染す

10

添加量 (wt%)	変化量 (Å)	増加率(%)
1	59	1.7
3	140	3.8
4	240	6.7
5	500	13.9
7	700	19.9
10	420	11.4

表面荒れ(白濁)あり

それによれば、添加量（wt％）を1，3，4，5，7，10と変化させ、それら各々に対して、変化量（Å）が59，140，240，500，700，420と変化しており、パターン膨潤化処理前後での膜厚増

加率（％）は1.7，3.8，6.7，13.9，19.9，11.4と変化している。

【0030】

【表6】

KS-2010添加量と膜厚変化量の関係

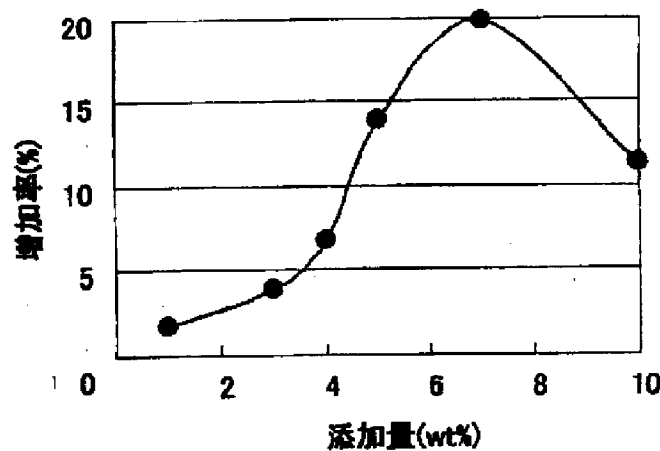


表6は、界面活性剤の添加量と膜厚変化量の関係を示すグラフであり、上記界面活性剤の添加量（wt％）（横軸）の増減に応じて、膜厚増加率（％）（縦軸）が増減する様子が見えてくるであろう。それによれば、上記条件の下では、界面活性剤の添加量が7wt％の時に膜厚増加率が20％と極大になっており、一般的にも界面活性剤の添加量はやみくもに多ければ良いというものではないことがうかがえる。実際、界面活性剤の添加量が多すぎた場合には、凝集が問題であり、そのため界面活性剤の偏在が生じ、十分なパターン膨潤量が得られないのであろうと考えられる。また、上記実験結果中、界面活性剤の添加量（wt％）が5以上の場合には、パターン

の表面荒れ（白濁）が生じてしまい、これによってパターン形状制御が難しくなるという問題が生じる心配がある。界面活性剤の添加量を多くしながら表面荒れ（白濁）を抑制するためには、例えば有機溶剤を添加することが有効である。

（界面活性剤の検討その2）次に、ポリビニルアルコールとポリビニルアセタールの混合物からなる樹脂材料にウリル誘導体を架橋剤として含んだ水溶性組成物に対し、さらに別の界面活性剤を加えた例について実験を行った。界面活性剤として、クリンスルーRI-100（花王）（両親媒性界面活性剤）を用いることとした。

【0031】

【表7】

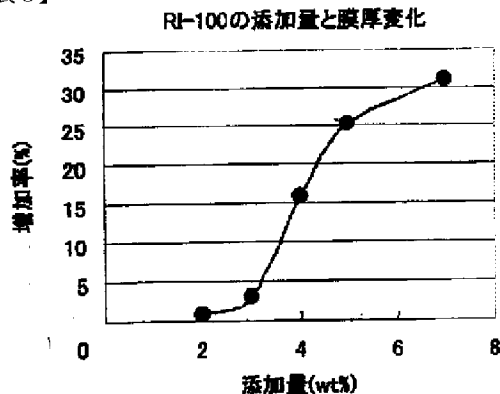
添加量 (wt%)	増加量 (Å)	増加率(%)
2	29	0.8
3	110	3.0
4	570	15.8
5	920	25.3
7	1150	31.0
10	-	-

} 表面荒れ(白濁)あり

表7は、表5と同様に、添加量(wt%)に対して膜厚増加量(Å)、膜厚増加率(%)がどう変化するかを確認した実験結果を示す表であり、添加量(wt%)を2, 3, 4, 5, 7と変化させた場合に、パターン膨潤化材料を作用させる前後でのレジストパターン膜厚の増加量(Å)は、29, 110, 570, 920, 1150, レジストパターン膜厚の増加率(%)は、0.8, 3.0, 15.8, 25.3, 31.0を示した。

【0032】

【表8】



同じ結果は、表8としてグラフ化もしているが、同表では、パターン膨潤化材料への界面活性剤の添加量(wt%) (横軸)に対して、パターン膨潤化材料を作用させる前後でのレジストパターンの膜厚増加率(%) (縦軸)の変化を示している。それによれば、上記の界面活性剤の場合には、前出の例とは異なり、界面活性剤の添加量(wt%)を増加させてゆけばそれに応じてレジストパターンの膜厚増加率(%)は増加しており、実験における界面活性剤添加量(wt%)範囲においては極大点は見られなかった。なお、上記界面活性剤の例では、界面活性剤の添加量が4wt%以上ではレジストパターンに表面荒れ(白濁)が生じるが、これを防止するためには、有機溶剤の添加を手段として併用すればよい。

【0033】以上の各項目は、いずれもパターン膨潤化材料の構成を樹脂材料+架橋剤+界面活性剤とした例に関するもので、成分中の界面活性剤がレジストパターン表面におけるパターン膨潤化材料の馴染みを改善するこ

とによってパターン膨潤の効果を発揮できるようにしたものであるが、続いて、樹脂材料+架橋剤+有機ネガレジストの例に関して説明する。

(有機ネガレジストの添加検討)この例は、レジストパターン表面をごく僅か溶解することによって、パターン膨潤化材料の馴染みを良好にし、パターン膨潤の効果を高めるという発想に基づく。なお、本明細書において、架橋剤として用いる化合物メラミン、ユリア(尿素)、ウリルの正式名は、それぞれ順にヘキサメチロールメラミン、N, N'-メトキシメチルメトキシエチレンユリア、テトラメトキシメチルグリコールウリルである。

【0034】有機ネガレジストで効果が高いことが先ず見いだされたのは、下記①～③を混合した下記のネガレジストA、ネガレジストBの二種類である。

①樹脂溶剤：丸善PVP(ポリビニルフェノール樹脂)+エチレングリコール+プロピレングリコールメチルエーテルを1:6.5:3.5としたもの。

②架橋剤C：ヘキサメチロールメラミン+水+イソプロピルアルコールを1:8.6:0.4としたもの。

③架橋剤D：(N, N'-メトキシメチルメトキシエチレンユリア)+水+イソプロピルアルコールを1:8.6:0.4としたもの。

【0035】ネガレジストA：①を9重量部に対し、②を1重量部混合したもの。

【0036】ネガレジストB：①を9重量部に対し、③を1重量部混合したもの。

パターン膨潤化材料A：ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールを混合した樹脂組成物に架橋剤としてのウリル誘導体を加えたものに対し上記ネガレジストAを、9:1の割合で添加した場合。

パターン膨潤化材料B：ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールを混合した樹脂組成物に架橋剤としてのウリル誘導体を加えたものに対し上記ネガレジストBを、9:1の割合で添加した場合。

【0037】水を使用した現像(60秒間)では、膜厚1350Å以下の薄いネガレジストが残ってしまう。

2.38%TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)現像では、混濁層らしい部分が厚さ300Å以下程

度に極浅く溶解する結果を得た。ところが、0.238% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）現像（30秒間）では、2%以上の膜厚増加が認められた。この結果をもって若干の効果が認められるため、さらに架橋剤の検討を進めた。

（PVP（ポリビニルフェノール樹脂系）ネガレジスト添加の効果）上記のパターン膨潤化材料A、Bについて複数の架橋剤の添加を検討した。架橋剤として、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体の三種類をそれぞれ試してみた。実験条件は、ベークを115℃、120秒間行い、0.238% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液を30秒間作用させて現像処理した。この場合、膨潤化処理を施さない状態において、レジストに設けたホールパターンの断面径が239.3nm有ったが、架橋剤を上記三種（メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体）に変更したところ、それぞれ以下のような結果を得た。メラミン誘導体の例では、ホールパターンの縮小量は-29.1nm、ユリア誘導体の例では、-29.7nm、ウリル誘導体の例では、-32.4nmとなった。これらの結果から、確かにレジストパターンの膨潤化は進み、いずれの架橋剤を採用したとしても、ホールパターンが縮小している様子がうかがえるであろう。効果に大きい差異は見られず、断面径で20～30nm程度のホールパターン縮小が可能であるが、ウリルを用いた場合には若干のホールパターンの縮小量が多めになっていることも理解できよう。この結果について本発明者等は、以下のように推測している。メラミン、ユリア、ウリルそれぞれ架橋に寄与する結合手が1分子中に6つ、2つ、4つ有り、架橋に寄与する結合手の数からみればメラミンが最も架橋しやすいと言える。しかしながら、1分子中に6つも結合手があるメラミンを架橋剤として利用すれば、パターン膨潤化膜自体の中で極度に架橋が進み、パターン膨潤化膜中で架橋性が消滅してしまうので、パターン膨潤化膜の下層となるレジストパターンを膨潤化させるという効果が薄まってしまふのであろう。一方、ユリアを用いた場合には、架橋に寄与する結合手は1分子中にわずか2本しかない。ユリアの有している架橋性は弱く、そのためレジストパターンは十分に膨潤せず、したがってホールパターンの膨潤化の効果は低いのだと考えられる。結局、架橋可能性が非常に高いメラミンも架橋可能性が非常に弱いユリアもレジストパターンを膨潤化する効果は比較的弱く、その程度が中位のウリルにおいてレジストパターン膨潤化の効果は最も高くなっていると考えられる。

【0038】なお、上記したポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテート=75：10：15（重量比）の混合樹脂Fにポリビニルフェノール系ネガ型レジストをどの程度添加すれば効果があるか、添加量を変化させて得た結果を以下に示す。実験条件として、架橋剤としてユリアを用い、パターン膨潤化

膜の塗布形成時には、コーターを850rpm、5秒間、3500rpm、40秒間にて行い、膜のベークを115℃、120秒にて行い、現像液には0.238% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を用いる。

【0039】ポリビニルフェノール系ネガ型レジストの含有量を全体中10重量%とした場合、20重量%とした場合、30重量%とした場合、パターン膨潤化処理を施さない場合を比較して観察したところ、それぞれ次のようなホールパターン径の結果が得られた。上記の各々について、318.9nm、295.3nm、260.1nm。パターン膨潤化処理を施さない例では、ホールパターン径は344.2nm。このような結果によれば、ポリビニルフェノール系ネガ型レジスト樹脂の含有量が増えるのに伴ってパターンの膨潤量は拡大してゆくことが判った。なお、ポリビニルフェノール系ネガ型レジストの含有量を30重量%と多くした時には、パターンが変形している様子がわかるが、これはポリビニルフェノール系ネガ型レジストの量を増やすのに伴って、その中に含まれるイソプロピルアルコールの量が多くなったことによる影響と推測される。

【0040】次に、上記したポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテート=75：10：15（重量比）の混合樹脂Fにポリビニルフェノール系ネガ型レジストを添加した場合に、ベーク温度の効果はどの程度あるかを調べるため、ベーク温度を変更してパターン膨潤の様子を観察してみた。パターン膨潤化処理を施していない例では、344.2nmあるホールパターン径が、ベーク温度85℃の例では335.9nm、115℃の例では318.9nm、125℃の例では286.6nm、135℃の例では285.9nmとなった。ここにおいて実験の条件は、ポリビニルフェノール系ネガ型レジストを10重量%含んでなり、架橋剤としてユリアを含む。ベークは120秒間行い、パターン膨潤化材料の塗布形成は850rpm5秒間、3500rpm40秒間のスピンコートを利用して行った。現像液には、0.238% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を用いた。以上の条件において、ベーク温度を85℃とした場合、115℃とした場合、125℃とした場合、135℃とした場合、パターン膨潤化処理を施さない場合とで比較した場合、ベーク温度を上げた方がホールパターンは縮小することが理解できた。

（ポリビニルフェノール系ネガレジストへのユリア架橋剤の増量の効果）次に、ポリビニルフェノール系ネガ型樹脂組成物に対して架橋剤（ユリア）を増量したらパターン膨潤化の効果は大きくなるかについても実験してみた。その結果、ポリビニルフェノール系ネガ型樹脂組成物とユリアとを重量比で8：2とし、溶媒としてエチレングリコール：プロピレングリコールメチルエーテル=65：35に調製した溶液を用い、ベーク温度を85

℃、70秒間、その後115℃、70秒間、現像液には1.5% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を採用し、現像時間は30秒間とした。パターン膨潤化処理を施していない例では、ホールパターン径は333.5nm、これに対して架橋剤ユリアを増量したところ、347.6nmとなって、ホールパターンは膨潤化するのとは反対に拡大化した。この結果から、架橋剤ユリアを増量してもパターン膨潤化の効果が増すことは無いとの結果を得た。

（ポリビニルフェノール系ネガレジストへのポリビニルアセタール添加の効果）次に、ポリビニルフェノール系ネガ型樹脂組成物に対してポリビニルアセタールを加えた場合の反応性への影響も調べてみた。実験条件として、ポリビニルフェノール系ネガ型レジスト樹脂：ユリア：ポリビニルアセタール（KW-3；積水化学）＝8：1：1、溶媒をエチレングリコール：プロピレングリコールメチルエーテル＝65：35に調製した溶液を用い、ベーク温度を85℃、70秒間、その後下記各温度下で70秒間、現像液には1.5% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を採用し、現像時間は30秒間とした。この場合、上記ベーク温度を115℃、120℃、125℃とした場合に、いずれにおいても全くパターン膨潤化の程度に顕著な変化はなかった。膨潤化処理を施さない場合に、レジストに開いたホールパターン径は333.5nm、それに対して、ベーク処理（後半の工程）の温度を115℃とした時のホールパターン径はベーク処理（前半の工程）を終えた段階で327.3nm、後半の工程まで終えた段階で339.1nm。ベーク処理（後半の工程）の温度を120℃とした時のホールパターン径はベーク処理（前半の工程）を終えた段階で326.6nm、後半の工程まで終えた段階で335.2nm。ベーク処理工程（後半の工程）の温度を125℃とした時のホールパターン径はベーク処理（前半の工程）を終えた段階で328.1nm、後半の工程まで終えた段階で333.6nm。これらの結果からみて、パターン膨潤化材料中にフェノール系樹脂を含んでいる場合にポリビニルアセタールを添加したとしても、ポリビニルアセタール添加それ自体がパターン膨潤化の効果を支配していないことが理解できた。

（その他の組成の膨潤化材料の試作）本発明者等の知見によれば、基材となる樹脂組成物が、ポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとが共に含まれてなる混合物の場合に、膨潤化の効果が著しく高いことが判っている。しかし、必ずしもこれら二種類の樹脂組成物を共に含んでいなくても、膨潤化の効果が得られる場合はあり得る。以下では、ポリビニルアセタールを主に含む例について、その膨潤化の効果を高めるために、本発明者等がした実験に基づいて説明する。

（1）パターン膨潤化膜は、ポリビニルアセタール（積水化学製 KW-3）と架橋剤（組成：ユリアあるいは

ウリル）とを重量比で16：xで混合した材料膜とした時、以下のような効果の変化が確認された。実験条件として、溶媒を純水（脱イオン水）：イソプロピルアルコール＝82.6：0.4、界面活性剤を用いなかった。パターン膨潤化材料を塗布形成する際には、スピンコートを利用し、850rpm5秒の後、3500rpm40秒処理とした。ベーク工程では、85℃70秒ベークの後、115℃70秒ベークにて処理した。

【0041】 先ず、対照実験として、パターン膨潤化膜を用いないでパターンニングした場合には、レジストに開いたホールパターン径は333.5nm。

【0042】 架橋剤としてユリアを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が1の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が334.4nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が322.7nm。

【0043】 架橋剤としてユリアを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が0.67の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が333.6nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が316.4nm。

【0044】 架橋剤としてユリアを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が0.45の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が334.4nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が325.0nm。

【0045】 架橋剤としてウリルを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が1の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が332.8nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が319.5nm。

【0046】 架橋剤としてウリルを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が0.67の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が339.0nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が310.2nm。

【0047】 架橋剤としてウリルを含んで、かつポリビニルアセタール16に対して含有比が0.45の場合には、前ベーク工程終了時でのホールパターン径が336.0nm、後ベーク工程終了時でのホールパターン径が319.5nm。

【0048】 上記の各々の実験結果において縮小したホール径を比較すると、界面活性剤を含めていないのに、ポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテート＝75：10：15（重量比）の混合樹脂Fの場合よりも反応性は高い。架橋剤にウリルを選択し、ポリビニルアセタールと架橋剤の含有比を16：0.67とした例においてホール径が最も縮小しており、したがって最もパターン膨潤効果が高い。

（2）パターン膨潤化膜は、ポリビニルアセタール（積

水化学製 KW-3)と架橋剤(組成:ユリアあるいはウリル)と純水(脱イオン水)とイソプロピルアルコールとを重量比で16:1:82.6:0.4で混合した材料膜とし、界面活性剤を2重量部含む場合について、界面活性剤と架橋剤とを変更して、以下のような効果の変化が確認された。実験条件としては、成膜時スピコート850rpm5秒間の後、3500rpm40秒間に行い、ベークを85℃70秒間、それに続く115℃70秒間行った。

【0049】架橋剤として、ユリア、ウリルの二種類、界面活性剤として、非イオン性界面活性剤L-64、B-733の二種類(いずれも旭電化製)を採用したところ、次のような結果を得た。架橋剤としてユリアを用いかつ非イオン性界面活性剤としてL-64(旭電化製)を用いた場合、レジストに開いたホールパターン径は、パターン膨潤化処理前に342.1nm、パターン膨潤化処理後には320.3nm。架橋剤としてウリルを用いかつ非イオン性界面活性剤としてL-64(旭電化製)を用いた場合、レジストに開いたホールパターン径は、パターン膨潤化処理前に337.5nm、パターン膨潤化処理後には313.3nm。架橋剤としてユリアを用いかつ非イオン性界面活性剤としてB-733(旭電化製)を用いた場合、レジストに開いたホールパターン径は、パターン膨潤化処理前に340.4nm、パターン膨潤化処理後には318.8nm。架橋剤としてウリルを用いかつ非イオン性界面活性剤としてB-733(旭電化製)を用いた場合、レジストに開いたホールパターン径は、パターン膨潤化処理前に336.7nm、パターン膨潤化処理後には310.9nmとなった。これらの結果によれば、界面活性剤の添加により10nm程度ホールパターンの縮小量が増えていることが判る。また、非イオン性界面活性剤としてB-733を使用するのに比べて、L-64を使用する場合の方が表面あれが出易いようである。

(3)パターン膨潤化膜は、ポリビニルアセタール(積水化学製 KW-3)と架橋剤と純水(脱イオン水)とイソプロピルアルコールとを重量比で16:1:82.6:0.4で混合した材料膜とした時、さらに非イオン性界面活性剤TN-80(旭電化製)をも混合した場合には、効果の変化を確認した。実験条件としては、パターン膨潤化材料の被膜スピコート時には、850rpm5秒間、3500rpm40秒間とし、ベーク時には85℃70秒間とそれに次いで115℃70秒間とする。架橋剤にはユリアあるいはウリルを採用し、界面活性剤(TN-80)を0.5重量部、0.25重量部の二つの場合に変えてみた。これらの場合のパターン膨潤化の様子は、次の通りである。非イオン性界面活性剤TN-80(旭電化製)を0.5重量部、架橋剤としてユリアを用いた例では、レジストに開いたホールパターン径は、前ベーク工程終了後に343.0nm、後ベーク

ク工程終了後に275.8nm。TN-80を0.5重量部、架橋剤としてウリルを用いた例では、レジストに開いたホールパターン径は、前ベーク工程終了後に342.6nm、後ベーク工程終了後に263.4nm。TN-80を0.25重量部、架橋剤としてユリアを用いた例では、レジストに開いたホールパターン径は、前ベーク工程終了後に336.0nm、後ベーク工程終了後に335.9nm。TN-80を0.25重量部、架橋剤としてウリルを用いた例では、レジストに開いたホールパターン径は、前ベーク工程終了後には337.5nm、後ベーク工程終了後に296.1nmとなった。以上の結果によれば、界面活性剤としてTN-80を用いると、上記組成のパターン膨潤化膜に対しては、レジストパターン膨潤化(すなわちホールパターン縮小化)の効果は、架橋剤がウリルの場合に特に著しいことが判った。

(4)パターン膨潤化膜は、ポリビニルアセタール(積水化学製 KW-3)と架橋剤(組成:ユリアあるいはウリル)と純水(脱イオン水)とイソプロピルアルコールとを重量比で16:1:82.6:0.4で混合した材料膜とした時、さらに非イオン性界面活性剤TN-80(旭電化製)0.25重量部、GBL(γ -ブチロラクトン)2重量部をも混合した場合には、以下のような効果の変化が確認された。実験条件として、パターン膨潤化膜の被膜スピコート時には850rpm5秒間と続いての3500rpm40秒間とし、ベーク時には85℃70秒間と続く115℃70秒間とした。

【0050】架橋剤としてユリアあるいはウリルを用いたが、その各々の場合にレジストパターン膨潤の様子は、次のような結果となった。架橋剤にユリアを選んだ場合、前ベーク工程終了後にはレジスト中に設けたホールパターンの径は335.9nm、後ベーク工程終了後には375.6nmとなったが、架橋剤にウリルを選んだ場合、前ベーク工程終了後にはレジスト中に設けたホールパターンの径は338.9nm、後ベーク工程終了後には252.3nmとなった。すなわち、GBL(γ -ブチロラクトン)添加によってホールパターン開口付近において形状の変化が見られたが、ホールパターン縮小の(レジストパターン膨潤の)効果は顕著には見られなかった。

(5)パターン膨潤化膜として、ポリビニルアセタール(積水化学製 KW-3)と架橋剤(ユリア)と純水(脱イオン水)とイソプロピルアルコールとを重量比で16:1:82.6:0.4で混合した材料膜とした時、さらにポリビニルフェノール系ネガ型レジストを10重量%含む場合について、界面活性剤を変更してパターン膨潤化の様子を観察した。実験条件として、パターン膨潤化材料のスピコート塗布を850rpm5秒間とそれに続いて3500rpm40秒間、ベーク工程を115℃120秒間、現像液として0.238%TM

AH（水酸化テトラメチルアンモニウム）とした。

【0051】界面活性剤として非イオン性界面活性剤L-64（旭電化製）2重量部、あるいは非イオン性界面活性剤RI-100（旭電化製）3重量部、あるいは界面活性剤無しの場合について、パターン膨潤化材料として、ポリビニルアセタール（積水化学製 KW-3）と架橋剤（ユリア）と純水（脱イオン水）とイソプロピルアルコールとを重量比で16：1：82．6：0．4で混合した材料膜とし、さらにポリビニルフェノール系ネガ型レジストを10重量%含む場合について、パターン膨潤の結果を下に示す。併せて、対照実験として、同じ界面活性剤を用い、パターン膨潤化材料として、ポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテート＝75：10：15（重量比）の混合樹脂Fに架橋剤としてユリアを加えた場合についても示す。先ず、パターン膨潤化材料として、ポリビニルアセタール（積水化学製 KW-3）と架橋剤（ユリア）と純水（脱イオン水）とイソプロピルアルコールとを重量比で16：1：82．6：0．4で混合した材料膜とし、さらにポリビニルフェノール系ネガ型レジストを10重量%含む例では、L-64を2重量部とした場合には、レジスト中のホールパターン径は325．8nm。RI-100を3重量部とした場合には、281．2nm。界面活性剤なしとした場合には、342．9nmとなった。一方、パターン膨潤化材料として、ポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテート＝75：10：15（重量比）の混合樹脂Fに架橋剤としてユリアを加えた場合、L-64を2重量部とした場合には、297．6nm。RI-100を3重量部とした場合には、187．5nm。対照実験として何もパターン膨潤化処理を施さなかった場合には、344．2nmとなった。以上の結果によれば、ポリビニルアルコールを含んだ対照実験の場合の方が概してホールパターンは小さくなっており、レジストパターンの膨潤化が進んでいる様子がうかがえる。この結果から、ポリビニルアルコールはレジストパターン膨潤化の効果を支配している重要な要素であると推定できる。単に、ポリビニルアセタールを含んでいるだけではレジストパターン膨潤化の効果は小さくて、ポリビニルアセタールとポリビニルアルコールとが組み合わされて用いた場合には何らかの相乗効果が発揮されるのだろうと推定される。なお、ポリビニルアルコール：ポリビニルアセタール：ポリビニルアセテートの混合割合は、ポリビニルアセタールをこれらの全体のうち5～40重量%とするとパターン膨潤効果を高めることができ、より好ましくは、10～30重量%とした時パターン膨潤効果を最も高めることができるとわかった。

【0052】

【発明の実施の形態】それでは、以下、本発明の好ましい実施形態につき説明する。

（第一の実施形態）

図1（a）参照。

【0053】図1は、膨潤化処理前後のレジストパターンの様子を示す模式的断面図であり、図1中（a）～（e）と工程毎に順を追ってレジストパターンを含む要部の断面図を示している。

【0054】半導体基板（不図示）上に公知の手法を通して素子領域を設けた後、例えばシリコン酸化膜を層間絶縁膜としてCVD（化学気相成長）法により全面形成した後、その平坦面にポジレジストを、周知のスピンコートの手法を用いて一様に全面塗布形成する。ポジレジスト材料の例を選ぶにあたっては、既に述べた通り、解像性とドライエッチング耐性の点で脂環族系レジストを選ぶのが好ましい。

図1（b）参照。

【0055】次に、レジスト膜1を公知のフォトリソグラフィ手法を通してパターンニングして、レジストパターン1aとする。詳しくは、ポジレジスト膜全面塗布形成の後に、ArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光を照射、露光後ベーク、現像の後、ホールパターンを形成する。この際の露光量は例えば50mJ/cm²とし、膜厚は現像後に5060Åになるよう形成して良い。なお、ここにおいて現像液には、現像性を向上させるため、適宜界面活性剤等を加えても良い。

図1（c）参照。

【0056】次に、レジストパターン1aの全面を覆うように、層間絶縁膜3上に膨潤化材料2を塗布形成する。ここで、膨潤化材料2には、ポリビニルアセタールとポリビニルアルコールとを混合した樹脂基材に数%の界面活性剤を加えたものを用いる。詳しくは、ポリビニルアセタールとポリビニルアルコールとを互いの重量比で7：3で含む樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に加え、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系等の界面活性剤を少なくとも一種類含んで構成する。この際の被膜には周知のスピンコートを用いれば良く、厚さは少なくとも1000Å程度、好ましくは2000Å～5000Å程度の膜厚であることが良い。

図1（d）参照。

【0057】この場合、パターン膨潤化膜を塗布形成～純水現像後には、膜厚が4%増加（図において「4」として示した部分）しており、したがってパターンの膨潤は確かに生じたことがうかがえる。露光前ベーク／露光後ベークをそれぞれ130℃、140℃で行うこととして、露光量を50mJ/cm²に設定した場合、現像直後に比べてレジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、3．5%の膜厚増加が認められた。同条件の下で、露光後ベークを施したところ、レジストパターン膨潤化膜を作用させ、純水現像を

行った後2分間放置したところ、3.4%の膜厚増加が認められた。純水を採用してレジストパターンの非膨潤部（残余のレジストパターン膨潤化膜も）を除去することによれば、水溶性アルカリ現像液を用いた場合のような現像液処理後の水洗工程は省くことができ、工程簡略化が可能となる。図1(e)参照。

【0058】以上の工程を経てできたレジストパターンは、図1(e)に示す通りとなる。

（第二の実施形態）第二の実施形態では、本件の第二の発明、すなわち、レジストパターンの表面を覆うよう塗布形成される膨潤化材料を、フェノール樹脂と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1種類の架橋剤とを含み、下層のパターン形成済みのレジスト材料を容易に溶解しない溶剤とから構成した場合についてその一実施形態を開示する。この第二の実施形態では、特定の樹脂組成物に特定の架橋剤の他、従来レジスト材料として知られている樹脂材料を加えた材料によりレジストパターン表面に被膜を形成することにより、被膜中の従来レジスト材料が当該レジストパターン表面に作用して僅かにパターン表面を溶解することによりレジストパターン表面との親和性（馴染み）を良好にし、上記材料が本来有しているパターン膨潤化の効果を十分に発揮させようとしている。

【0059】半導体基板上に公知の手法を通して素子領域を設けた後、例えばシリコン酸化膜を層間絶縁膜としてCVD（化学気相成長）法により全面形成した後、その表面にポジレジストを全面塗布形成する。ポジレジスト材料としては、例えば、脂環族系ArFエキシマレーザ露光対応レジストであれば良い。例えば、アダマンチル基を側鎖に有するアクリル系レジストを用いることができる。

【0060】ポジレジスト膜全面塗布形成の後にArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザ光を照射し、ポジレジストにホールパターンを開孔する。次に、ホールパターンが開いたポジレジストパターンの全面を覆うように、レジストパターン膨潤化膜として、PVP（ポリビニルフェノール）系ネガ型レジストを、例えば、互いの重量比で9:1で含むフェノール樹脂と、架橋剤と、界面活性剤とを共に含んでなる材料を塗布形成する。この際の被膜には周知のスピンコートを用いれば良く、厚さは少なくとも1000Å程度、好ましくは2000Å～5000Å程度の膜厚であることが良い。スピンコートにて材料を塗布後、115℃、120秒のベークを行い、0.238%のTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）で30秒現像したところ、30nm程度のホールパターン縮小（すなわちレジストパターン膨潤）が可能であった。

（第三の実施形態）次に、第三の実施形態としては、本件の第三の発明、すなわち、レジストパターンを形成後

に、当該レジストパターン表面に、非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系等からなる界面活性剤を含む水溶液を予め塗布しておき、次いで、ポリビニルアルコール等から選ばれた樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤とを含む水溶性組成物を塗布することを特徴とするレジストパターン膨潤化方法等の実施形態を説明する。この例では、界面活性剤を含む水溶液で予めレジストパターン表面の親和性（馴染み）を改善しておき、続いて特定の樹脂と特定の架橋剤とを共に含む水溶性組成物をレジストパターン表面に塗布することにより、パターン膨潤化材料を塗布形成前にレジストパターン表面の親和性（馴染み）を改善しておき、膨潤化の効果を十分に発揮させようとする。

（第四の実施形態）第四の実施形態としては、本件の第一の発明、すなわち、レジストパターンの表面を覆うよう塗布形成される膨潤化材料を、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物に加え、非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系等の界面活性剤を少なくとも一種類含んで構成するレジストパターン膨潤化材料に関する発明に沿った実施形態ではあるが、膨潤化剤を変更した点が異なる。

【0061】半導体基板上にレジストパターンを形成する手順や、パターン膨潤化材料を塗布形成する工程は、概ね第一の実施形態に準じるため、ここでは割愛する。レジストパターンを形成するポジレジスト材料としては、脂環族系ArFエキシマレーザ露光対応レジストを選んだ。例えば、脂環族系レジストとしては、例えば、アダマンチル基を側鎖に有するアクリル系レジスト、COMA系レジスト、ハイブリッド系（脂環族アクリル系-COMA系共重合体）レジスト、シクロオレフィン系レジスト等、ArFレジストとして広く知られているものを用いることができるが、ここでは、脂環族アクリル系レジストを使用した例を示す。ここで、脂環族系レジストを用いた理由は、既述の通り、ArFエキシマレーザ光に対する透明性が良好であり、かつ解像性とドライエッチング耐性とが共に高いという性質に因る。このようなポジレジスト膜に対してArFエキシマレーザ光を用いて露光量30mJ/cm²にて露光、現像してポジレジストにホールパターンを開孔する。次に、ホールパターンが開いたポジレジストパターンの全面を覆うように、レジストパターン膨潤化膜として、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールを互いの重量比で7:3で含む樹脂と、架橋剤と、界面活性剤とを共に含んでなる材料を塗布形成する。この際の被膜には周知のスピン

コートを用いれば良く、厚さは少なくとも1000 Å程度、好ましくは2000 Å～5000 Å程度の膜厚であることが良い。

【0062】この場合、パターン膨潤化膜を塗布形成後には、膜厚が4%増加しており、したがってパターンの膨潤は確かに生じたことがうかがえる。露光前ベーク／露光後ベークをそれぞれ130℃、140℃で行うこととして、露光量を50 mJ / cm²に設定した場合、現像直後の膜厚はレジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、3.5%の膜厚増加が認められた。同条件の下で、露光後ベークを施し、レジストパターン膨潤化膜を作用させた後2分間放置したところ、3.4%の膜厚増加が認められた。

【0063】なお、レジストパターン膨潤化材料として、樹脂と架橋剤とからなる水溶性組成物乃至アルカリ可溶性組成物に加えて、アルコール系、鎖状エステル系、環状エステル系、ケトン系、鎖状エーテル系、環状エーテル系のいずれか少なくとも一種の有機溶剤を含む場合、アルコール系有機溶剤の例として、イソプロピルアルコール、鎖状エステル系有機溶剤の例として、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、環状エステル系有機溶剤の例として、ラクトン系有機溶剤が好ましい。特に、γ-ブチロラクトン（GBL）系有機溶剤を好ましく用いることができる。ケトン系有機溶剤の例として、アセトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等を用いることができる。鎖状エーテル系有機溶剤の例として、テトラヒドロフランを用いることができる。また、特に好ましいのは、80℃～200℃程度の沸点を有する有機溶剤である。このような沸点を有する有機溶剤ならばレジストパターンの描画が精細に行える。

【0064】以下、第五～第七の実施形態では、電子線レジストに対して本発明を適用する場合についていくつかの実施例を引いて説明する。これらから本発明者等が得た知見によれば、本発明のパターン膨潤化材料はレジスト材料を選ばず、化学増幅型レジストのみならず非化学増幅型レジストに対しても同様に適用可能であることがわかる。

（第五の実施形態）レジストとして電子線露光可能で非化学増幅型のPMMA（ポリメチルメタクリレート）からなるレジストを用いた。このレジストに50KeVの電子線露光機で130 nm幅の溝パターンを形成した。このレジストをポリビニルアセタール（積水化学製 KW-3）と架橋剤（ウリル）と純水（脱イオン水）とイソプロピルアルコールとを重量比で16:1:82.6:0.4で混合した薬液に、界面活性剤TN-80（旭電化製）を0.25重量部含ませた膨潤化材料で処理したところ、55.2 nmの縮小量が得られた。また、TN-80の量を0.0625重量部含ませた膨潤化材料で処理したところ、28.2 nmの縮小量が得られた。

（第六の実施形態）同様に電子線露光可能で非化学増幅型のレジストを用いた別の例として、メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合比9:1）からなるレジストを用いた。このレジストに対して50KeVの電子線露光機で130 nm幅の溝パターンを形成した。このレジストを第五の実施形態の膨潤化材料（TN-80 0.25重量部添加）で処理したところ、58.5 nmの縮小量が得られた。また、TN-80の量を0.0625重量部含ませた膨潤化材料で処理したところ、32.2 nmの縮小量が得られた。

（第七の実施形態）同様に電子線露光可能で非化学増幅型のレジストを用いたさらに別の例として、メチルメタクリレート／メタクリル酸／メタクリル酸クロリド共重合体（仕込み重量比100:2.2:6）からなるレジストを用いた。このレジストに対して50KeVの電子線露光機で130 nm幅の溝パターンを形成した。このレジストを第五の実施形態の膨潤化材料（TN-80 0.25重量部添加）で処理したところ、60.1 nmの縮小量が得られた。また、TN-80の量を0.0625重量部含ませた膨潤化材料で処理したところ、33.7 nmの縮小量が得られた。

【0065】これら第五～第七の実施形態の結果から、本発明のパターン膨潤化材料はレジストを選ばず、化学増幅、非化学増幅いずれのレジストにも適用可能な材料技術であることが分かる。

【0066】次に、多層化した電子線レジストに対して本発明を適用する場合について第八～第九の実施形態を引いて説明する。これらから本発明者等が得た知見によれば、本発明のパターン膨潤化材料は2層および3層レジスト構造にも適用可能な材料技術であることがわかる。

（第八の実施形態 電子線2層プロセスへの応用例）第一層目のレジストとしてPMMA（ポリメチルメタクリレート）を0.15 μm塗布し、第2層目のレジストにZEP-520Aを0.15 μm塗布した。この基盤を用い、50KeVの電子線露光機で溝パターンを露光した。MIBK（メチルイソブチルケトン）で現像し、130 nm幅のパターンを形成した。このレジストを第五の実施形態に記載の膨潤化材料で処理したところ、上層のZEPには何ら変化を与えず、下層のPMMAのみに作用して上記同様の膨潤化したパターンが得られた。また、下層に第六または第七の実施形態のレジストを使用した場合も同様に目的とする下層レジストのみのパターン幅が縮小した微細パターンが得られた。

（第九の実施形態 電子線3層プロセスへの応用例）第一層目のレジストとしてPMMA（ポリメチルメタクリレート）を0.15 μm塗布し、第2層目のレジストとしてPMGI（ポリメチルグルタルイミド、米Micro Lithography Chemical Corp.製）を0.6 μm塗布し、第3層目のレジストにZEP-520Aを0.15 μm塗布した。この基盤を用い、50KeVの電子線露光機で溝パターンを露光した。上層をMIBK（メチルイソブチルケトン）で現像し、次いで

中間層をTMAH、下層を再度MIBK混合溶剤で現像し、130 nm幅のパターンを形成した。このレジストを第五の実施形態に記載の膨潤化材料で処理したところ、上層のZEPには何ら変化を与えず、中間層のPMGIはTMAH現像によって所望の量除去され、下層のPMMAのみに作用して上記同様の膨潤化したパターンが得られた。また、下層に第六または第七の実施形態のレジストを使用した場合も同様に目的とする下層レジストのみのパターン幅が縮小した微細パターンが得られた。

【0067】この結果から、本発明のパターン膨潤化材料は2層および3層レジスト構造にも適用可能な材料技術であることが分かる。

【0068】以上が本発明の複数の実施形態に基づいた要部工程の説明であるが、以下ではこれらのパターンニング工程を組み合わせるべき半導体デバイスの製造工程の一例として、フラッシュメモリの製造プロセスの概略を説明する。ホールパターンの形成工程に上記のレジストパターン膨潤化技術を用いればレジストのホールパターン内径を狭くすることができ、また、線状パターンの形成工程に採用すれば線状パターン相互の間隔を縮小することができ、また、孤立パターンの形成工程に採用すれば拡大した面積を有する孤立パターンを設けることができる。

(1) 第1の応用例

図2(a)～(c)、図3(d)～(f)、図4(g)～(i)は、第1の応用例のFLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLASH-EPROMの製造方法について説明する断面図で、左図はメモリセル部(第1の素子領域)であって、フローティングゲート電極を有するMOSトランジスタの形成される部分のゲート幅方向(X方向)の断面図、中央図は左図と同じ部分のメモリセル部であって、X方向と直角なゲート長方向(Y方向)の断面図、右図は周辺回路部(第2の素子領域)のMOSトランジスタの断面図である。また、図5

(a)、(b)は、図3(d)、図4(g)の上面図を示す。図5(a)のA-A線断面図はX方向の断面図と対応し、B-B線断面図はY方向の断面図と対応する。

【0069】まず、図2(a)に示すように、p型のSi基板22上の素子分離領域に選択的にSiO₂膜からなるフィールド酸化膜23を形成した後、膜厚100～300 ÅのSiO₂膜からなる、メモリセル部(第1の素子領域)のMOSトランジスタの第1のゲート絶縁膜24aと、膜厚100～500 ÅのSiO₂膜からなる、周辺回路部(第2の素子領域)のMOSトランジスタの第2のゲート絶縁膜24bとを別々の工程で熱酸化により形成する。なお、同一の膜厚の第1及び第2のゲート絶縁膜24a、24bを形成する場合には同一の工程で同時に酸化膜を形成してもよい。

【0070】次いで、メモリセル部にn型ディプレッションタイプのチャンネルを有するMOSトランジスタを形成

すべく、閾値電圧を制御するため、周辺回路部をレジスト膜26によりマスクし、フローティングゲート電極直下のチャンネル領域となる領域にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入により導入し、第1の閾値制御層25aを形成する。このとき、ドーズ量及び不純物の導電型はディプレッションタイプにするかアキュミレーションタイプにするかにより調整する。

【0071】次に、周辺回路部にn型ディプレッションタイプのチャンネルを有するMOSトランジスタを形成すべく、閾値電圧を制御するため、メモリセル部をレジスト膜27によりマスクし、ゲート電極直下のチャンネル領域となる領域にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入により導入し、第2の閾値制御層25bを形成する(図2(b))。

【0072】次いで、メモリセル部のMOSトランジスタのフローティングゲート電極及び周辺回路部のMOSトランジスタのゲート電極となる膜厚500～2000 Åの第1のポリシリコン膜(第1の導電体膜)28を全面に形成する(図2(c))。

【0073】次に、レジスト膜29をマスクとして第1のポリシリコン膜28をパターンニングしてメモリセル部のMOSトランジスタのフローティングゲート電極28aを形成する(図3(d))。このとき、図5(a)に示すように、X方向の幅が最終的な寸法になるようにパターンニングし、Y方向のパターンニングは行わず、S/D領域層となる領域は被覆されたままにしておく。

【0074】次いで、レジスト膜29を除去した後、熱酸化によりフローティングゲート電極28aを被覆して、膜厚約200～500 ÅのSiO₂膜からなるキャパシタ絶縁膜30aを形成する。このとき、周辺回路部の第1のポリシリコン膜28上にもSiO₂膜30bが形成される。なお、キャパシタ絶縁膜としてSiO₂膜/Si₃N₄膜を含む2～3層の膜を形成してもよい。続いて、フローティングゲート電極28a及びキャパシタ絶縁膜30aを被覆して、コントロールゲート電極となる膜厚500～2000 Åの第2のポリシリコン膜(第2の導電体膜)31を形成する(図3(e))。

【0075】次に、メモリセル部をレジスト膜32によりマスクし、周辺回路部の第2のポリシリコン膜31及びSiO₂膜30bを順次除去し、第1のポリシリコン膜28を表出する(図3(f))。

【0076】次いで、メモリセル部の第2のポリシリコン膜31、SiO₂膜30b及びX方向だけパターンニングされている第1のポリシリコン膜28aに対してレジスト膜32をマスクとして、最終的な第1のゲート部33aの寸法となるようにY方向のパターンニングを行い、Y方向の幅約1 μmのコントロールゲート電極31a/キャパシタ絶縁膜30c/フローティングゲート電極28cを形成すると

ともに、周辺回路部の第1のポリシリコン膜28に対してレジスト膜32をマスクとして、最終的な第2のゲート部33bの寸法となるようにパターニングを行い、幅約1 μm のゲート電極28bを形成する(図4(g), 図5(b))。

【0077】次に、メモリセル部のコントロールゲート電極31a／キャパシタ絶縁膜30a／フローティングゲート電極28aをマスクとして素子形成領域のSi基板22にドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入により導入し、n型のS/D領域層35a, 35bを形成するとともに、周辺回路部のゲート電極28bをマスクとして素子形成領域のSi基板22にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入し、S/D領域層36a, 36bを形成する(図4(h))。

【0078】次いで、メモリセル部の第1のゲート部33a及び周辺回路部の第2のゲート部33bを被覆して膜厚約5000ÅのPSG膜からなる層間絶縁膜37を形成する。その後、S/D領域層35a, 35b, 36a, 36b上の層間絶縁膜37にコンタクトホール38a, 38b, 39a, 39bを形成した後、S/D電極40a, 40b, 41a, 41bを形成すると、FLASH-EPROMが完成する(図4(i))。

【0079】以上のように、本発明の第1の実施例においては、図3(e)に示すように、メモリセル部のパターニングされた第1のポリシリコン膜28aを被覆してキャパシタ絶縁膜30aを形成した後、連続してメモリセル部及び周辺回路部に第2のポリシリコン膜31を形成し、図4(g)に示すように、そのままパターニングして第1のゲート絶縁膜24a／フローティングゲート電極28c／キャパシタ絶縁膜30c／コントロールゲート電極31aからなる第1のゲート部33aを形成している。

【0080】従って、キャパシタ絶縁膜30cは、形成後に終始第1及び第2のポリシリコン膜28a, 31により保護されている(図3(e), (f))ので、パーティクル等による汚染を防止して、フローティングゲート電極28cを被覆する良質のキャパシタ絶縁膜30cを形成することができる。

【0081】また、周辺回路部の第2のゲート絶縁膜24bは、形成後に終始第1のポリシリコン膜28により被覆されている(図2(c)～図3(f))ので、第2のゲート絶縁膜24bは初期に形成された時の膜厚が保持される。このため、第2のゲート絶縁膜24bの膜厚の制御を容易に行うことができるとともに、閾値電圧の制御のための導電型不純物の濃度の調整も容易に行うことができる。

【0082】なお、第1の実施例では、第1のゲート部33aを形成するのに、まずゲート幅方向に所定の幅でパターニングした後にゲート長方向にパターニングして最終的なゲート幅となるようにしているが、まずゲート長

方向に所定の幅でパターニングした後にゲート幅方向にパターニングして最終的なゲート幅となるようにしてもよい。

(2) 第2の応用例

図6(a)～(c)は、本発明の第2の応用例としてのFLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLASH EPROMの製造方法について説明する断面図である。なお、左図はメモリセル部であって、フローティングゲート電極を有するMOSトランジスタの形成される部分のゲート長方向(X方向)の断面図、中央図は左図と同じ部分のメモリセル部であって、X方向と直角なゲート幅方向(Y方向)の断面図、右図は周辺回路部のMOSトランジスタの断面図である。

【0083】第2の応用例において、第1の応用例と異なるところは、第1の応用例の図3(f)の工程の後、図6(a)に示すように、周辺回路部の第1のポリシリコン膜28及びメモリセル部の第2のポリシリコン膜31上に例えば膜厚約2000ÅのW膜又はTi膜からなる高融点金属膜(第4の導電体膜)42を形成し、ポリサイド膜としていることである。なお、以下、図4(g)～(i)と同様の工程を経て、FLASH EPROMが完成する。即ち、高融点金属膜42、第2のポリシリコン膜31、SiO₂膜30b及びX方向だけパターニングされている第1のポリシリコン膜28aに対してレジスト膜43をマスクとして、最終的な第1のゲート部44aの寸法となるようにY方向のパターニングを行い、メモリセル部にY方向の幅約1 μm のコントロールゲート電極42a及び31a、キャパシタ絶縁膜30c及びフローティングゲート電極28cを形成するとともに、高融点金属膜42及び第1のポリシリコン膜28に対してレジスト膜43をマスクとして、最終的な第2のゲート部44bの寸法となるようにパターニングを行い、周辺回路部に幅約1 μm のゲート電極42b及び28bを形成する(図6(b))。

【0084】次に、メモリセル部のコントロールゲート電極42a及び31a／キャパシタ絶縁膜30a／フローティングゲート電極28aをマスクとして素子形成領域のSi基板22にドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入により導入し、n型のS/D領域層45a, 45bを形成するとともに、周辺回路部のゲート電極42b及び28bをマスクとして素子形成領域のSi基板22にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入し、S/D領域層46a, 46bを形成する。

【0085】次いで、メモリセル部の第1のゲート部44a及び周辺回路部の第2のゲート部44bを被覆して膜厚約5000ÅのPSG膜からなる層間絶縁膜47を形成する。その後、S/D領域層45a, 45b, 46a, 46b上の層間絶縁膜47にコンタクトホール48a, 48b, 49a, 49bを形成した後、S/D電極50a, 50b, 51a, 51bを形成すると、FLASH EPROMが完成する(図

6(c))。なお、他の符号について第1の応用例の説明に用いた符号で示すものと同じものは第1の応用例と同じものを示す。

【0086】このような本発明の第2の応用例によれば、コントロールゲート電極42a及び31a、ゲート電極42b及び28bとしてポリシリコン膜上に高融点金属膜(第4の導電体膜)42a、42bを有するので、電気抵抗値を一層低減することができる。

【0087】なお、第2の応用例では、ポリシリコン膜上の第4の導電体膜として高融点金属膜42a、42bを用いているが、チタンシリサイド(TiSi)膜等の高融点金属シリサイド膜を用いてもよい。

(3) 第3の応用例

図7(a)～(c)は、本発明の第3の応用例のFLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLASH EPR OMの製造方法について説明する断面図である。なお、左図はメモリセル部であって、フローティングゲート電極を有するMOSトランジスタの形成される部分のゲート長方向(X方向)の断面図、中央図は左図と同じ部分のメモリセル部であって、X方向と直角なゲート幅方向(Y方向)の断面図、右図は周辺回路部のMOSトランジスタの断面図である。

【0088】第3の応用例において、第1の応用例と異なるところは、周辺回路部(第2の素子領域)の第2のゲート部33cもメモリセル部(第1の素子領域)の第1のゲート部33aと同様に第1のポリシリコン膜(第1の導電体膜)28b/SiO₂膜(キャパシタ絶縁膜)30d/第2のポリシリコン膜(第2の導電体膜)31bという構成にし、図7(b)又は図7(c)に示すような方法で、第1及び第2のポリシリコン膜28b及び31bをショートしてゲート電極となしていることである。

【0089】即ち、図7(b)において、上層の第2のポリシリコン膜31b/SiO₂膜30d/下層の第1のポリシリコン膜28bを貫通する開口部52aを、例えば図7

(a)に示す第2のゲート部33cとは別の箇所、例えば絶縁膜54上に形成し、開口部52a内に第3の導電体膜、例えばW膜又はTi膜等の高融点金属膜53aを埋め込むことにより、第1及び第2のポリシリコン膜28b及び31bをショートしている。

【0090】又は、図7(c)において、上層の第2のポリシリコン膜31b/SiO₂膜30dを貫通する開口部52bを形成して開口部52bの底部に下層の第1のポリシリコン膜28bを表出した後、開口部52b内に第3の導電体膜、例えばW膜又はTi膜等の高融点金属膜53bを埋め込むことにより、第1及び第2のポリシリコン膜28b及び31bをショートしている。

【0091】このような本発明の第3の応用例によれば、周辺回路部の第2のゲート部33cはメモリセル部の第1のゲート部33aと同じ構造となっているので、メモリセル部を形成する際に同時に周辺回路部を形成するこ

とができ、製造工程が簡単になる。

【0092】なお、第3の応用例の第3の導電体膜53a又は53bと第2の応用例の第4の導電体膜42とはそれぞれ別々に形成しているが、共通の高融点金属膜として同時に形成してもよい。

【0093】以上が本発明の複数の実施形態、およびそれらを応用する半導体デバイスの製造プロセスの例に基づいた説明であるが、本発明はこれらの複数の実施形態の例示にとらわれずに、発明の作用を損なわない範囲で自由に要件を変更可能である。

【0094】例えば、上記においては、非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選んで用いて良いように開示したが、非イオン性界面活性剤であればここに列挙した以外の化合物であっても良く、それらに代替しても基本的効果は同様に得られるであろう。

【0095】また、上記において脂環族系ArFレジストとしているのを、アダマンチルを側鎖に有するアクリル系ArFエキシマレーザ露光対応レジスト等と例示したが、これに代えて、ノルボルナンを側鎖に有するアクリル系ArFエキシマレーザ露光対応レジストとかCOMA系(シクロオレフィンマレイン酸無水物系)のArFエキシマレーザ露光対応レジストでも構わない。また、主鎖の一部がアダマンチル、ノルボルナン等の脂環族系をなすシクロオレフィン系のArFエキシマレーザ露光対応レジストでも構わない。また、これらの樹脂中の主鎖、あるいは側鎖の一部がフッ素化されているレジストを使用することも可能であり、かかる場合には、F2エキシマレーザ光に対応可能なレジスト膜としてさらなる微細加工に好適に用いることができるであろう。

【0096】また、上記においては半導体デバイスの製造方法として説明したが、本発明の効果は、微細パターンを有する以下のそれぞれに対しても適用して同様の作用によって得られる。例として、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD(液晶ディスプレイ)、PDP(プラズマディスプレイパネル)、SAWフィルタ(弾性表面波フィルタ)等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品等が挙げられる。また、半導体デバイスの例として、フラッシュメモリの製造工程を具体的に説明したが、これにとらわれずロジックデバイスの製造工程やDRAM、FRAM等の製造工程に適用しても同様の効果を得ることができる。

【0097】以下では、以上の実施形態に開示した内容

等から、本発明の特徴として抽出できる事項を列挙してまとめておくこととする。

（付記１）〔１〕 樹脂と架橋剤からなる水溶性組成物乃至アルカリ可溶性組成物と、非イオン性界面活性剤とを含むことを特徴とするレジストパターン膨潤化材料。

（付記２）〔２〕 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくともいずれか１種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも１つの架橋剤を含む水溶性組成物に、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第１級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を少なくとも１つを含むレジストパターン膨潤化材料。

（付記３）〔３〕 樹脂と架橋剤とからなる水溶性組成物乃至アルカリ可溶性組成物と、アルコール系、鎖状エステル系、環状エステル系、ケトン系、鎖状エーテル系、環状エーテル系のいずれか少なくとも一種の有機溶剤を含むことを特徴とするレジストパターン膨潤化材料。

（付記４）〔４〕 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートの混合樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも１種類の架橋剤を含む水溶性組成物に、フェノール系樹脂を含むレジストパターン膨潤化材料。

（付記５）〔５〕 前記有機溶剤が環状エーテル系有機溶剤であることを特徴とする前記（４）記載のレジストパターン膨潤化材料。

（付記６）架橋剤として、ウリル誘導体を含む前記

（４）乃至（５）記載のレジストパターン膨潤化材料。

（付記７）〔６〕 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートの混合樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも１種類の架橋剤を含む水溶性組成物に、フェノール系樹脂を含むレジストパターン膨潤化材料。

（付記８）〔７〕 ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートのうち、ポリビニルアセタールが５～４０重量％含まれることを特徴とする請求項１乃至６記載のレジストパターン膨潤化材料。

（付記９）フェノール系樹脂と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも１種類の架橋剤とを含み、下層のパターン形成済みのレジスト材料を容易に溶解しない溶剤とから構成するレジストパターン膨潤化材料。

（付記１０）架橋剤として、ウリル誘導体を含む前記

（９）記載のレジストパターン膨潤化材料。

（付記１１）〔８〕 レジストパターンを形成後に、該レジストパターンの表面を覆うように、前記（１）乃至（１０）記載のレジストパターン膨潤化材料を塗布することにより、レジストパターンを膨潤化させる工程を有する微小パターンの形成方法。

（付記１２）前記レジストパターンが脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジストであることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記１３）前記脂環族系官能基が、アダマンチル系官能基かノルボルナン系官能基であることを特徴とする前記（１２）記載の微小パターンの形成方法。

（付記１４）前記レジストパターンがＣＯＭＡ系（シクロオレフィンマレイン酸無水物系）レジストであることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記１５）レジストパターンを形成後に、該レジストパターンの表面を覆うように、前記（１）乃至（１０）記載のレジストパターン膨潤化材料を塗布することにより、レジストパターンを膨潤化させる工程と、次いで、膨潤化後の前記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより下地層をパターンニングする工程とを有する小型装置の製造方法。

（付記１６）前記レジストパターンが脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジストであることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記１７）前記脂環族系官能基が、アダマンチル系官能基かノルボルナン系官能基であることを特徴とする前記（１６）記載の小型装置の製造方法。

（付記１８）前記レジストパターンがＣＯＭＡ系（シクロオレフィンマレイン酸無水物系）レジストであることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記１９）〔９〕 レジストパターンを形成後に、該レジストパターンの表面を覆うように、前記（１）乃至（１０）記載のレジストパターン膨潤化材料を塗布することにより、レジストパターンを膨潤化させる工程と、次いで、膨潤化後の前記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより下地層をパターンニングする工程とを有する半導体装置の製造方法。

（付記２０）前記レジストパターンが脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジストであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記２１）前記脂環族系官能基が、アダマンチル系官能基かノルボルナン系官能基であることを特徴とする前記（２０）記載の半導体装置の製造方法。

（付記２２）前記レジストパターンがＣＯＭＡ系（シクロオレフィンマレイン酸無水物系）レジストであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記２３）前記レジストパターンがノルボルナン乃至

アダマンタンを主鎖に含むシクロオレフィン系レジストであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記２４）〔１０〕レジストパターンを形成後に、該レジストパターン表面に、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体系、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第１級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系の界面活性剤群の中から選ばれた界面活性剤を含む水溶液を塗布する工程と、次いで、前記レジストパターン表面に、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートから選ばれた樹脂のうち、少なくとも1種類からなる樹脂組成物と、メラミン誘導体、ユリア誘導体、ウリル誘導体からなる架橋剤群から選ばれた少なくとも1つの架橋剤を含む水溶性組成物を塗布する工程とを有するレジストパターン膨潤化方法。

（付記２５）前記工程に次いで、水または水溶性アルカリ現像液でレジストパターンの膨潤に預からない非膨潤化層を現像除去する工程を有する前記（２４）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記２６）前記現像除去を、純水を用いて行うことを特徴とする前記（２５）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記２７）前記レジストパターンが脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジストであることを特徴とする前記（２４）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記２８）前記脂環族系官能基が、アダマンチル系官能基かノルボルナン系官能基であることを特徴とする前記（２７）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記２９）前記レジストパターンがＣＯＭＡ系（シクロオレフィンマレイン酸無水物系）レジストであることを特徴とする前記（２４）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記３０）架橋剤として、ウリル誘導体を含む前記（２４）乃至（２９）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記３１）ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートのうち、ポリビニルアセタールが５～４０重量％含まれることを特徴とする前記（２４）乃至（３０）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記３２）前記（２４）乃至（３１）記載のレジストパターン膨潤化方法により、レジストパターンを膨潤化させる工程を有する微小パターンの形成方法。

（付記３３）前記（２４）乃至（３１）記載のレジストパターン膨潤化方法の後に、膨潤化後の前記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより下地層をパターニングする工程とを有する小型装置の製造方

法。

（付記３４）前記（２４）乃至（３１）記載のレジストパターン膨潤化方法の後に、膨潤化後の前記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチングにより下地層をパターニングする工程とを有する半導体装置の製造方法。

（付記３５）前記レジストパターンが化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記３６）前記レジストパターンが非化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記３７）前記レジストパターンが電子線露光レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記３８）前記レジストパターンが複数レジスト層からなることを特徴とする前記（１１）記載の微小パターンの形成方法。

（付記３９）前記レジストパターンが化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記４０）前記レジストパターンが非化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記４１）前記レジストパターンが電子線露光レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記４２）前記レジストパターンが複数レジスト層からなることを特徴とする前記（１５）記載の小型装置の製造方法。

（付記４３）前記レジストパターンが化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記４４）前記レジストパターンが非化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記４５）前記レジストパターンが電子線露光レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記４６）前記レジストパターンが複数レジスト層からなることを特徴とする前記（１９）記載の半導体装置の製造方法。

（付記４７）前記レジストパターンが化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（２４）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記４８）前記レジストパターンが非化学増幅型レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする前記（２４）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記４９）前記レジストパターンが電子線露光レジストをパターニングして得たものであることを特徴とする

前記（24）記載のレジストパターン膨潤化方法。

（付記50）前記レジストパターンが複数レジスト層からなることを特徴とする前記（24）記載のレジストパターン膨潤化方法。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果がある。より微細なパターンの描画を可能にするArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光（波長193nm）等、深紫外線露光の露光限界を越えて容易に膨潤パターンを形成することが可能になるので、極めて小さいパターンの精細に描画するのに電子ビーム露光の如き低スループットな手法を採用せず、光露光を引き続いて用いることができ、したがってデバイス製造の量産性を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 膨潤化処理前後のレジストパターンの様子を示す模式的断面図（ポリビニルアルコール等の基材樹脂にポリビニルフェノール系ネガ型レジスト組成物を添加した例）

【図2】 本発明の第1の実施例のEPROMの製造方法について説明する断面図（その1）である。

【図3】 本発明の第1の実施例のEPROMの製造方法について説明する断面図（その2）である。

【図4】 本発明の第1の実施例のEPROMの製造方法について説明する断面図（その3）である。

【図5】 本発明の第1の実施例のEPROMの製造方法について説明する上面図である。

【図6】 本発明の第2の実施例のEPROMの製造方法について説明する断面図である。

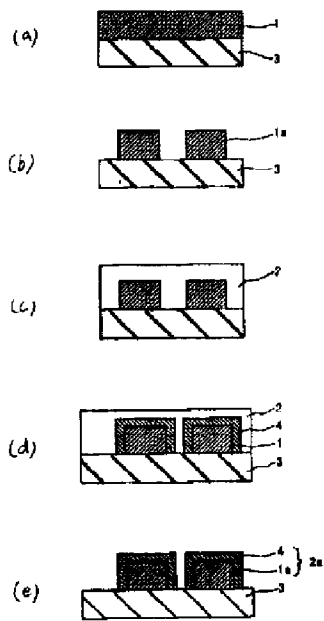
【図7】 本発明の第3の実施例のEPROMの製造方法について説明する断面図である。

【符号の説明】

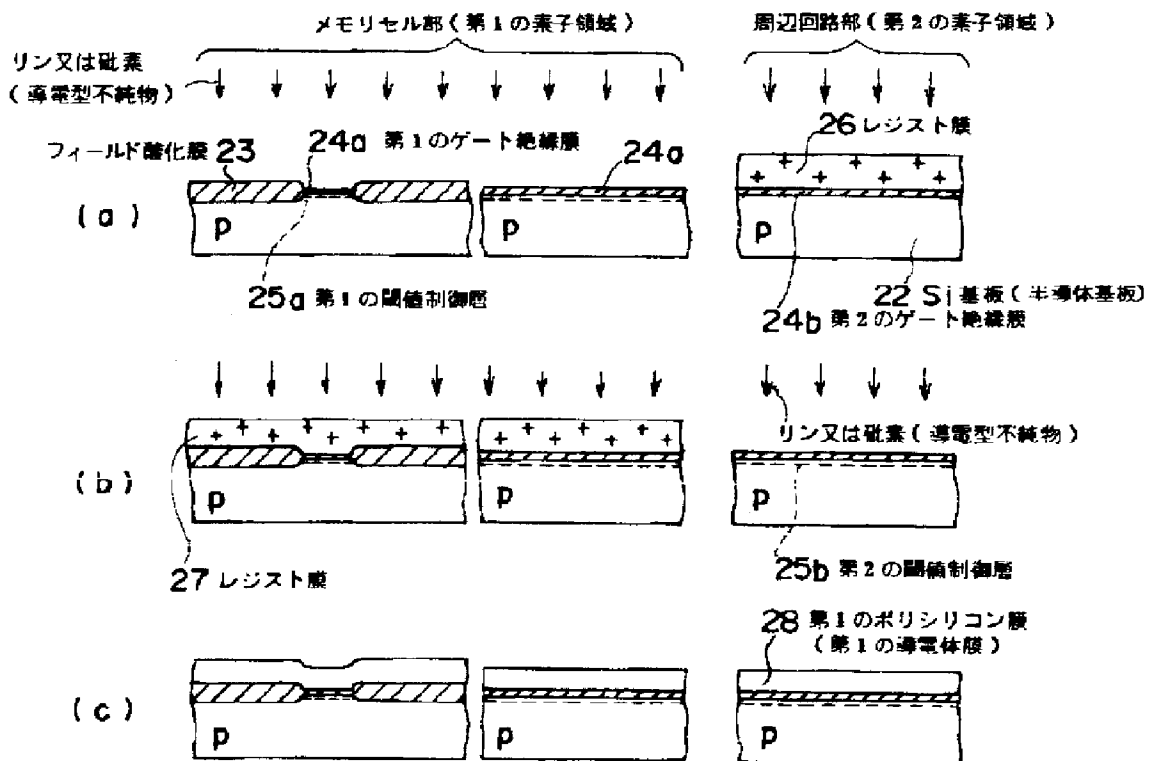
- 1 フォトリジスト膜
- 1 a レジストパターン
- 2 レジストパターン膨潤化膜
- 2 a 膨潤したレジストパターン

- 3 層間絶縁膜
- 4 レジストパターン膨潤部分
- 22 Si基板（半導体基板）、
- 23 フィールド酸化膜、
- 24 a 第1のゲート絶縁膜、
- 24 b 第2のゲート絶縁膜、
- 25 a 第1の閾値制御層、
- 25 b 第2の閾値制御層、
- 26, 27, 29, 32, 34, 43 レジスト膜、
- 28, 28 a 第1のポリシリコン膜（第1の導電体膜）、
- 28 b ゲート電極（第1のポリシリコン膜）、
- 28 c フローティングゲート電極、
- 30 a, 30 c キャパシタ絶縁膜、
- 30 b, 30 d SiO₂膜、
- 31, 31 b 第2のポリシリコン膜（第2の導電体膜）、
- 31 a コントロールゲート電極、
- 33 a, 44 a 第1のゲート部、
- 33 b, 33 c, 44 b 第2のゲート部、
- 35 a, 35 b, 36 a, 36 b, 45 a, 45 b, 46 a, 46 b ソース・ドレイン領域層、
- 37, 47 層間絶縁膜、
- 38 a, 38 b, 39 a, 39 b, 48 a, 48 b, 49 a, 49 b コンタクトホール、
- 40 a, 40 b, 41 a, 41 b, 50 a, 50 b, 51 a, 51 b ソース・ドレイン電極、
- 42 高融点金属膜（第4の導電体膜）、
- 42 a コントロールゲート電極（高融点金属膜；第4の導電体膜）、
- 42 b ゲート電極（高融点金属膜；第4の導電体膜）、
- 52 a, 52 b 開口部、
- 53 a, 53 b 高融点金属膜（第3の導電体膜）、
- 54 絶縁膜。

【図1】



【図2】



【図3】

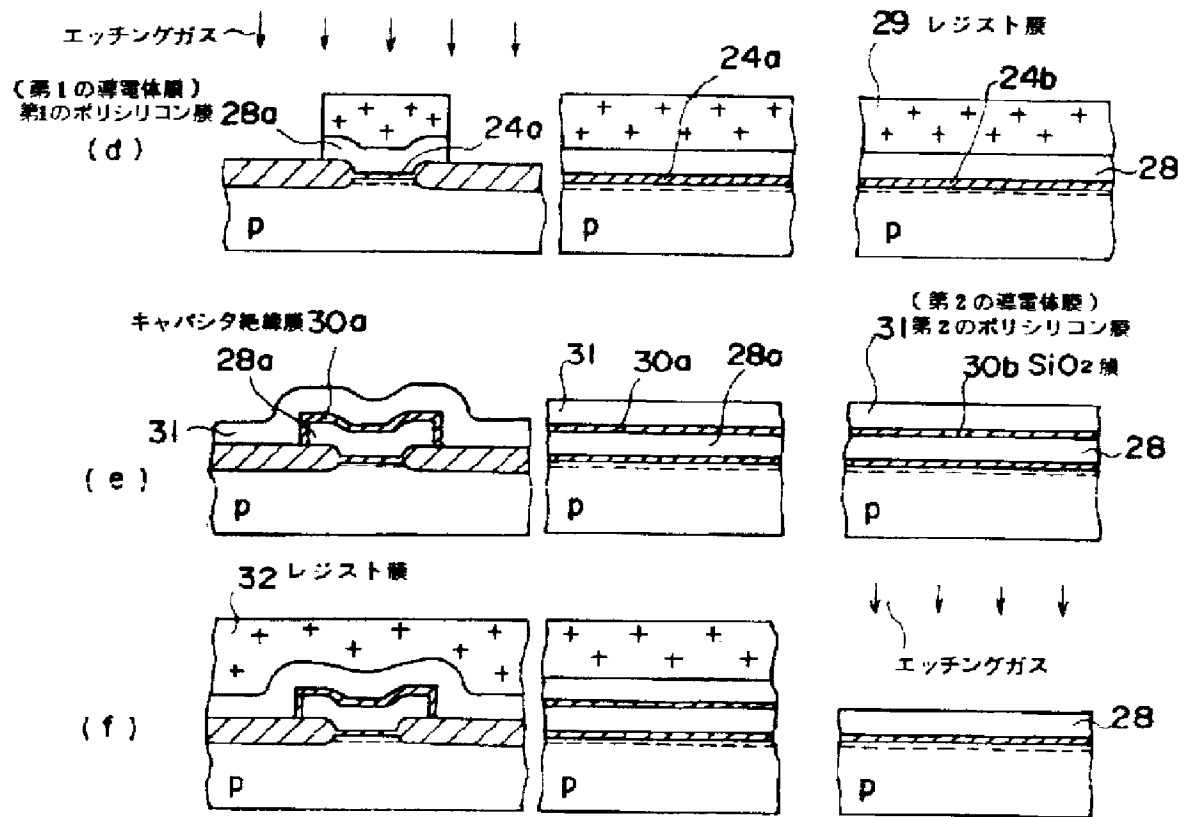


Figure 1 illustrates the manufacturing process of a semiconductor device in three stages: (g), (h), and (i).

(g) shows a cross-sectional view of a semiconductor device. A p-type substrate (p) is shown. A gate stack is formed on the substrate, consisting of a gate oxide layer (31a), a gate dielectric layer (30c), a gate electrode (28c), and a gate contact layer (24a). A resist film (34) is formed on the gate stack. Etching gas is applied to the resist film.

(h) shows a cross-sectional view of the device after the resist film (34) has been removed. The gate stack (31a, 30c, 28c, 24a) is exposed. A second gate stack (33b, 28b, 24b) is formed on the substrate, consisting of a gate oxide layer (33b), a gate dielectric layer (28b), and a gate contact layer (24b).

(i) shows a cross-sectional view of the device after the second gate stack (33b, 28b, 24b) has been formed. The gate stack (31a, 30c, 28c, 24a) and the second gate stack (33b, 28b, 24b) are shown. A contact layer (37) is formed on the gate stacks. The contact layer (37) is a layer of material that is used to make electrical contact to the gate electrodes (28c, 28b).

【図5】

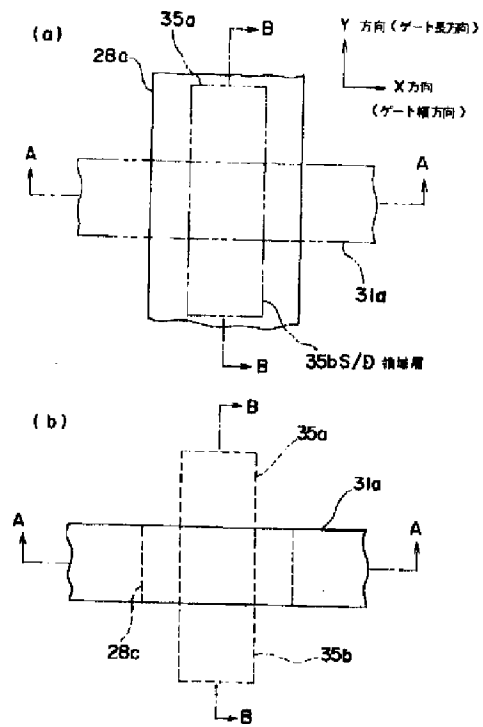


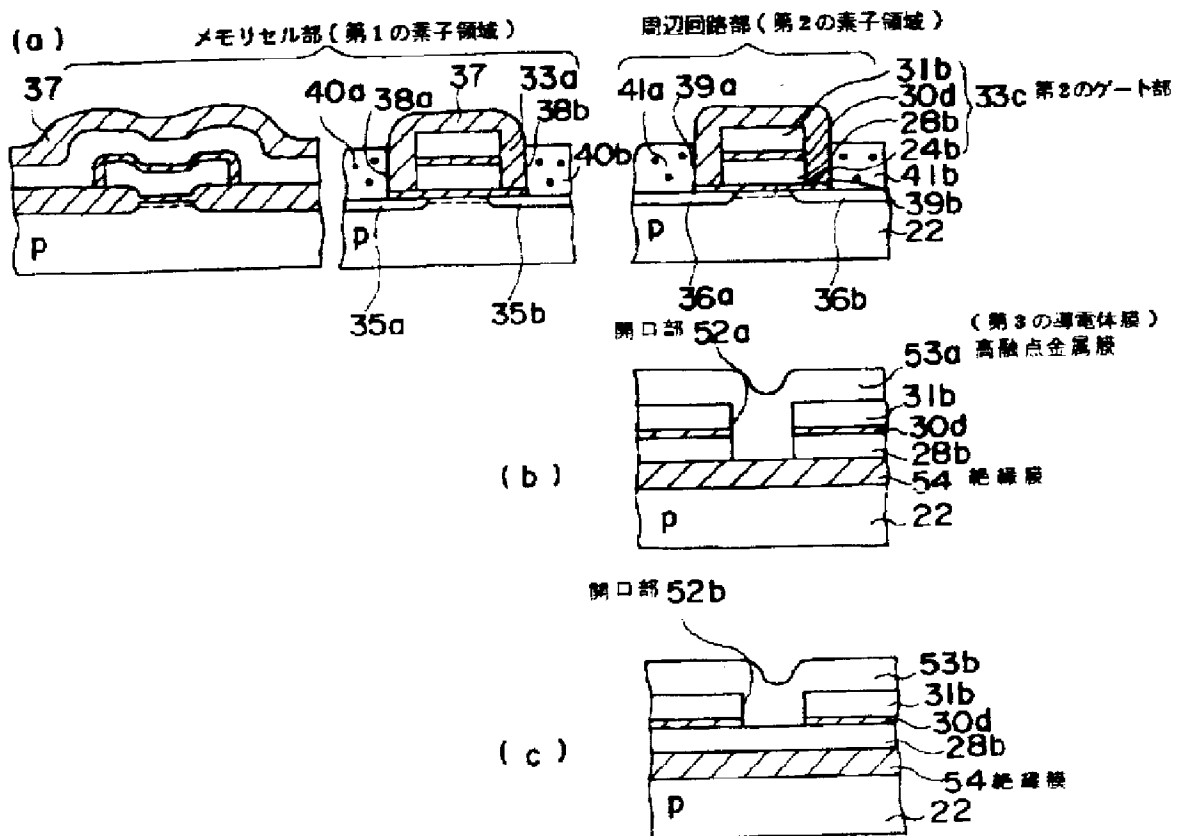
Figure 1 consists of three cross-sectional views of a semiconductor device, labeled (a), (b), and (c).

(a) shows a substrate with a p-type region (p). A layer 28a is on top of p. Below 28a is a layer 23. A gate structure is formed on 28a, consisting of a layer 30a, a layer 31, and a layer 42. A layer 25a is on the side of the gate structure, and a layer 24a is on the top of the gate structure.

(b) shows the addition of a resist layer 43 and a high-temperature metal film 42a. The gate structure is now 42a. The gate regions are labeled 44a (第1のゲート部) and 44b (第2のゲート部). The gate regions are defined by layers 30c, 28c, and 24a. The gate regions are also labeled 42b, 28b, and 24b.

(c) shows the final structure with an interlayer insulating layer 47. The gate structure is now 47. The gate regions are labeled 48a and 48b (コンタクトホール). The gate regions are defined by layers 50a and 50b (S/D 領域). The gate regions are also labeled 49a and 49b (コンタクトホール). The gate regions are also labeled 51a and 51b (S/D 電極).

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 並木 崇久
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 今 純一
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 矢野 映
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 HA05 HA23 HA30
5F046 LA18